

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-068744

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C01G 19/00
C09D 5/24
C09D 7/12
C09D201/00
H01B 1/08
// H05K 9/00

(21)Application number : 2000-260322

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO
LTD

(22)Date of filing : 30.08.2000

(72)Inventor : KASHIWAGI JUNICHI
KAWARATANI KOICHI
HAYASHI HISAO

(54) TIN OXIDE-ADDED INDIUM OXIDE POWDER AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide tin oxide-added indium oxide powder that can be used to form a thin film having high electric conductivity, low time-dependent degradation of electric conductivity and high light transmittance, and tin oxide-added indium oxide powder suitable to be used for transparent paint capable of forming an electromagnetic wave shield having high transparency and shielding ability against electromagnetic waves, and a method for manufacturing them.

SOLUTION: The tin oxide-added indium oxide powder has tin of 2-20 wt.% in terms of SnO₂, volume resistivity of the powder of not more than 1 Ω.cm and volume resistivity of the powder of not more than two times of an initial value after stored for 240 hours in a dryer kept at 70≤. The method for manufacturing the tin oxide-added indium oxide powder, comprises coprecipitation of hydroxide resulting from adding an alkali aqueous solution to an acidic aqueous solution containing indium salt and tin salt, washing, solid/liquid separation, calcination at 300-500° C under slightly reducing atmosphere, and then another calcination at 600-1000° C under slightly reducing or inert atmosphere.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-68744

(P2002-68744A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)
C 0 1 G 19/00		C 0 1 G 19/00	A 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/24		C 0 9 D 5/24	5 E 3 2 1
7/12		7/12	5 G 3 0 1
201/00		201/00	
H 0 1 B 1/08		H 0 1 B 1/08	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000-260322(P2000-260322)	(71)出願人	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22)出願日	平成12年8月30日(2000.8.30)	(72)発明者	柏木 淳一 山口県下関市彦島西山町1-1-1 三井 金属鉱業株式会社内
		(72)発明者	瓦谷 浩一 山口県下関市彦島西山町1-1-1 三井 金属鉱業株式会社内
		(74)代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 酸化錫添加酸化インジウム粉末及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】高導電性、経時変化による導電性の低い劣化及び光線に対する高い透過性を有する薄膜の形成に用いることができる酸化錫添加酸化インジウム粉末、高い透明性及び電磁波に対する高い遮蔽性を有する電磁波シールドを形成することができる透明塗料用途に好適な酸化錫添加酸化インジウム粉末及びそれらの製造方法を提供すること。

【解決手段】錫含有量がSnO₂換算で2～20質量%、粉末の体積固有抵抗率が1Ω・cm以下、70℃の乾燥器中で240時間保管した後の粉末の体積固有抵抗率が初期値の2倍以下の酸化錫添加酸化インジウム粉末、及びインジウム塩及び錫塩を含む酸性水溶液へのアルカリ水溶液の添加による共沈水酸化物の析出、洗浄、固液分離、微還元性雰囲気下300～500℃での焼成、その後の微還元性雰囲気又は不活性雰囲気下600～1000℃での焼成による酸化錫添加酸化インジウム粉末の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 錫含有量が SnO_2 換算で 2～20 質量% であり、粉末の体積固有抵抗率が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、且つ 70℃ の乾燥器中で 240 時間保管した後の粉末の体積固有抵抗率が初期値の 2 倍以下であることを特徴とする酸化錫添加酸化インジウム粉末。

【請求項 2】 X 線回折により測定した結晶粒子径が 150 Å よりも大きく、且つレーザードップラー法による粒度分布測定において 50% 平均径 D_{50} が 0.1 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の酸化錫添加酸化インジウム粉末。

【請求項 3】 樹脂固形分 30 質量部と酸化錫添加酸化インジウム粉末 70 質量部との割合で配合し、分散メディアとして直径 1mm のガラスビーズを用いて 3 時間分散させて塗料を調製し、この塗料を用いて湿厚み 8 μm の塗膜を形成し、乾燥させて得られる導電性塗膜の全光線透過率が 90% よりも高いことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の酸化錫添加酸化インジウム粉末。

【請求項 4】 レーザードップラー法による粒度分布測定において 50% 平均径 D_{50} が 0.1 μm 以下であり、10% 平均径 D_{10} が D_{50} の 0.6 倍以下であり、90% 平均径 D_{90} が D_{50} の 2 倍以下であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の酸化錫添加酸化インジウム粉末。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れかに記載の酸化錫添加酸化インジウム粉末からなることを特徴とする電磁波シールド形成用透明塗料用酸化錫添加酸化インジウム粉末。

【請求項 6】 インジウム塩及び錫塩を含む酸性水溶液にアルカリ水溶液を添加することにより共沈水酸化物を析出させ、洗浄し、固液分離した後、微還元性雰囲気下、300～500℃ で焼成を行い、引き続き微還元性雰囲気又は不活性雰囲気下、600～1000℃ で焼成することを特徴とする酸化錫添加酸化インジウム粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は高導電性であり、経時変化による導電性の劣化が少なく且つ光線に対する高い透過性を有する薄膜を形成するのに用いることができる酸化錫添加酸化インジウム粉末及びその製造方法に関する。さらには粉末を構成する粒子の凝集が小さいことに起因して分散性に優れており、高い透明性及び電磁波に対する高い遮蔽性を有する電磁波シールドを形成することができる透明塗料用途に好適な酸化錫添加酸化インジウム粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ディスプレイ表面に導電性被膜を形成して電磁波シールド効果をもたらす従来技術においては、種々の材料が用いられているが、近年漏洩電磁波に対する規制強化の動きがあり、従来にもましてより高性能な

電磁波シールド材料が求められている。このため従来より使用されているアンチモン添加酸化錫に代わり、より導電性の高い酸化錫添加酸化インジウム粉末が注目されている。

【0003】 酸化錫添加酸化インジウム (Indium Tin Oxide: 以下、ITO と略記する) 薄膜は、高い導電性と優れた透光性を有するので、透明導電膜として LCD、PDP、EL 等に利用されているほか、帯電防止、電磁波防止用途としてディスプレイフィルタに利用されている。ITO 薄膜を形成させる方法としては、ITO 微粉末を含んだ塗料を基材に塗布する方法や、ITO 粉末を成形し、焼結して得た ITO 焼結体ターゲットのスパッタリングによって基材面に ITO 薄膜を形成させる方法などが挙げられる。一般的には、スパッタリングによる製膜法では均一で高透明な薄膜を得ることができるが、装置や製膜コストが高い等の欠点がある。ITO 粉末を溶媒中に分散させて塗料を調製する方法では、簡便且つ低コストで製膜ができるものの、ITO 粉末を均一に分散させることが必要となり、これが不十分であると薄膜の透明性が落ちてしまう。

【0004】 上記の高導電性薄膜用の ITO 粉末の製造に関する具体的な技術としては、例えば、特開平 7-188593 号公報には錫塩及びインジウム塩の溶液に温度を 30℃ 以下に保持しながらアルカリ水溶液を添加して得られた酸化錫及び酸化インジウムの水和物を 300～1200℃ で加熱する技術が開示されており、必要に応じて N_2 、Ar 等の不活性ガス雰囲気中又は H_2 、 NH_3 等の還元性雰囲気中で処理できる旨の記載もある。かかる方法で得られた ITO 粉末を用いることによりある程度の導電性を有する薄膜を得ることはできる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、高性能な電磁波シールド材料に求められる特性はとどまるところを知らず、ITO 粉末においても、その薄膜が単に高導電性であることのみならず、あらゆる環境下において導電性が劣化しにくいこと、いわゆる導電性についての経時安定性が良好であることが要求されている。無論、かかる特性を保有しつつ、供されるバインダー等と混練した際の分散性が良好であり、その薄膜が透明性を保持していることが重要なことは言うまでもない。

【0006】 ITO 薄膜の導電性向上については、上記の特開平 7-188593 号公報にも記載されているように、焼成条件により左右されるが、焼成雰囲気を固定したままでは、酸素欠損の導入が不完全であったり、焼結が進み凝集が著しかったりするので、最終的な ITO 薄膜の特性を十分に引き出し且つ導電性についての経時安定性を良くすることは困難である。

【0007】 要するに、従来の技術においては、ITO 薄膜の導電性及び導電性についての経時安定性が必ずしも満足できるものではなく、さらには ITO 粉末の分散

性、ITO薄膜の透明性が必ずしも満足できるものではなく、ITO粉末の製造方法として不十分なものであった。

【0008】このような従来の問題点に鑑み、本発明は、高導電性であり、経時変化による導電性の劣化が少なく且つ光線に対する高い透過性を有する薄膜を形成するのに用いることができる酸化錫添加酸化インジウム粉末及びその製造方法を提供すること、さらには粉末を構成する粒子の凝集が小さいことに起因して分散性に優れており、高い透明性及び電磁波に対する高い遮蔽性を有する電磁波シールドを形成することができる透明塗料用途に好適な酸化錫添加酸化インジウム粉末及びその製造方法を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、錫含有量が特定範囲内にあり、粉末の体積固有抵抗率が特定値以下であり、特定の環境下に保管した後の粉末の体積固有抵抗率が初期値の特定倍率以下であるITO粉末が有用であること、さらには特定の結晶粒子径、塗膜の光線透過率、粒度分布を有するITO粉末が好ましいことを知見し、本発明を完成した。

【0010】即ち、本発明の酸化錫添加酸化インジウム粉末は、錫含有量がSnO₂換算で2～20質量%であり、粉末の体積固有抵抗率が1Ω・cm以下であり、且つ70℃の乾燥器中で240時間保管した後の粉末の体積固有抵抗率が初期値の2倍以下であることを特徴とする。また、本発明の電磁波シールド形成用透明塗料用酸化錫添加酸化インジウム粉末は、上記の酸化錫添加酸化インジウム粉末からなることを特徴とする。

【0011】更に、本発明の酸化錫添加酸化インジウム粉末の製造方法は、インジウム塩及び錫塩を含む酸性水溶液にアルカリ水溶液を添加することにより共沈水酸化物を析出させ、洗浄し、固液分離した後、微還元性雰囲気下、300～500℃で焼成を行い、引き続き微還元性雰囲気又は不活性雰囲気下、600～1000℃で焼成することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のITO粉末は主として高導電性の薄膜の形成に用いられるのであり、従って、本発明は体積固有抵抗率が1Ω・cm以下のITO粉末を対象としている。本発明のITO粉末の体積固有抵抗率が低いためには、ITO粉末が含有する錫濃度はSnO₂換算で2～20質量%であることが重要であり、好ましくは4～12質量%である。その理由は粉末の導電性はITO中のキャリア密度に依存し、そのキャリアは錫及び酸素欠損の両者から供給されるからである。このインジウム中に添加される錫の量がSnO₂換算で2%未満の場合には、キャリア密度が不十分のために良好な導電性は得られない。また錫の量がSnO₂換算で20%

を超える場合には、結晶構造上、In₂Sn₃O₁₂の相が形成され、この相のキャリア密度が低いために導電性は低下すると共に固溶しきれないSnO₂が析出して導電性を阻害してしまう。

【0013】また、本発明のITO粉末は、促進試験としての、70℃の乾燥器中で240時間保管した後の粉末の体積固有抵抗率が初期値の2倍以下であることが重要であり、好ましくは1.8倍以下であり、より好ましくは1.5倍以下である。この促進試験後の粉末の体積固有抵抗率の増加倍率は、導電性についての経時安定性を評価する指標であり、この増加倍率が2倍を超える場合には、粉末の導電性についての経時安定性に劣っており、ひいてはITO粉末を電磁波シールド用途に用いた際の導電性においても経時安定性に劣るものとなる。

【0014】本発明者等は、ITO粉末においては、錫の添加量が同程度でも、粉末の体積固有抵抗率の安定度は、粉末を構成する粒子の結晶粒子径に依存して変動すること、つまり粒子の結晶粒子径の大きさの変化により粉末の体積固有抵抗率についての経時安定性に差があることに着目した。その結果、X線回折により測定した結晶粒子径が150Åよりも大きいことが好ましいことが判明した。即ち、X線回折により測定した結晶粒子径が150Å以下の場合には、粉末の体積固有抵抗率についての経時安定性が損なわれる傾向があり、かかる粉末を電磁波シールド用途に用いた際、形成された電磁波シールド自体の導電性についての経時安定性も不良になる傾向がある。なお、この結晶粒子径は200Åよりも大きいことがより好ましく、250Åよりも大きいことが一層好ましい。

【0015】また、超音波分散機を用いて本発明のITO粉末を水中に10分間分散させて調製したスラリーのレーザードップラー法による粒度分布測定において50%平均径D₅₀が0.1μm以下であると、電磁波シールド用透明塗料用途において好適である上、上記結晶粒子径の大きさととのバランスが取れるので好ましい。

【0016】また、本発明のITO粉末は、樹脂固形分30質量部とITO粉末70質量部との割合で配合し、分散メディアとして直径1mmのガラスビーズを用いて3時間分散させて塗料を調製し、この塗料を用いて湿厚み8μmの塗膜を形成し、乾燥させて得られる導電性塗膜の全光線透過率が90%よりも高いことが好ましく、95%よりも高いことがより好ましい。このようにして測定する全光線透過率が90%以下の場合には、かかる粉末を含む導電塗料により得られるITO薄膜は透明性の点で劣ったものとなる。

【0017】また、本発明のITO粉末は、粉末を構成する粒子の凝集が小さいことに起因して分散性に優れており、高い透明性及び電磁波に対する高い遮蔽性を有する電磁波シールドを形成することができる透明塗料用途を考慮すると、レーザードップラー法による粒度分布測

定において50%平均径 D_{50} が $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、10%平均径 D_{10} が D_{50} の0.6倍以下であり、90%平均径 D_{90} が D_{50} の2倍以下であることが好ましい。

【0018】次に本発明の製造方法について説明する。本発明の課題である、高導電性であり、経時変化による導電性の劣化が少なく且つ光線に対する高い透過性を有する薄膜を形成するのに用いることができ、さらには分散性に優れており、高い透明性及び電磁波に対する高い遮蔽性を有する電磁波シールドを形成することができる透明塗料用途に好適なITO粉末を製造するためには、前記した従来技術の問題点を改善し、高導電性で結晶粒子径を大きくすることができ、さらには粒子の凝集を抑制できる方法を選択しなければならない。

【0019】即ち、結晶粒子径を大きくさせる際の高い温度での熱処理による粒子凝集や分散不良の改善、ならびに結晶粒子径が大きくなると結晶自体がより強固な構造となり、微還元焼成により酸素欠損を導入し難くなってしまう点の改善が重要である。そこで本発明者等は、従来技術のように空気中又は不活性雰囲気中で一度熱処理（仮焼）する事により結晶粒子径を大きくしてから微還元性雰囲気焼成で酸素欠損を導入するのでなく、はじめに比較的低い温度で微還元焼成を行って酸素欠損を導入し、続けて不活性雰囲気又は微還元性雰囲気中で高温焼成を行なうことにより、充分な量の酸素欠損を導入しながら結晶性が高く結晶粒子径の大きいITO粉末が得られること、また2段階の焼成を連続で行うことにより、従来の方法に比べ熱処理の時間が短くなり、粒子凝集も抑えられることを知見したのである。

【0020】即ち、本発明のITO粉末の製造方法は、インジウム塩及び錫塩を含む酸性水溶液にアルカリ水溶液を添加することにより共沈水酸化物を析出させ、洗浄し、固液分離した後、微還元性雰囲気下、300～500℃で焼成を行い、引き続き微還元性雰囲気又は不活性雰囲気下、600～1000℃で焼成することを特徴とする。

【0021】本発明の製造方法においては、出発原料であるインジウム塩及び錫塩としてそれぞれ可溶性インジウム化合物及び可溶性錫化合物を使用する。可溶性インジウム化合物としては、例えば $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 InCl_3 及び水和物等を用いることができ、可溶性錫化合物としては、例えば SnCl_4 、 SnCl_2 、 SnBr_2 、 SnSO_4 等を用いることができる。また、中和に用いるアルカリ水溶液としては、アンモニア水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、重炭酸アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等を用いることができるが、アンモニア水溶液が好ましい。

【0022】まずインジウム塩水溶液と錫塩水溶液と

を、焼成後のITO粉中の錫含有量が SnO_2 換算で2～20質量%となるように混合し、酸を添加して酸性水溶液とする。このインジウム塩及び錫塩を含む酸性水溶液とアルカリ水溶液とを混合攪拌して反応させることにより、インジウムの水酸化物と錫の水酸化物との共沈生成物が得られる。このときのインジウム塩及び錫塩を含む酸性水溶液と、アルカリ水溶液との混合の仕方には特に限定はなく、それらの2液を定量ポンプで一定割合で添加し連続的に混合したり、インジウム塩及び錫塩を含む酸性水溶液を攪拌しながらそれにアルカリ水溶液を定量ポンプで滴下しても、もしくはアンモニア水溶液を攪拌しながらそれに定量ポンプでインジウム塩及び錫塩を含む酸性水溶液を滴下してもかまわない。

【0023】このようにして得られたインジウムの水酸化物と錫の水酸化物との共沈生成物を含むスラリーを常法に従って洗浄し、固液分離し、乾燥し、その後、共沈生成物乾燥粉末を微還元性雰囲気下300～500℃で焼成し、引き続き微還元性雰囲気又は不活性雰囲気下600～1000℃で焼成する。

【0024】この熱処理の工程は、途中で粉砕処理等を行う必要がなく、通気するガスの組成と温度を制御するだけで良い。前半の微還元時のガスは0.1～3%の還元性ガスを含む不活性ガスを粉体1g当たり1～10mL/分で通気すれば良い。また、後半の微還元性雰囲気又は不活性雰囲気中処理時のガスは0～3%の還元性ガスを含む不活性ガスを粉体1g当たり1～10mL/分で通気すれば良い。この際に用いられる還元性ガスとしては水素、一酸化炭素等があり、不活性ガスとしては窒素、ヘリウム、アルゴン等がある。

【0025】また、焼成の際の温度が高すぎると、粒子の焼結に起因して粉末の凝集を生じることになり、逆に焼成の際の温度が低すぎると酸素欠損量が不足して導電性が低下したり、結晶粒子径が大きくならず導電性についての経時安定性に欠けたりするので、十分な注意を要する。

【0026】

【実施例】以下に、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例1～4及び比較例1～6

それぞれ第1表に示す量の、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ を含有する硝酸水溶液（インジウム濃度は In 換算で100g/Lであり、液比重は1.61g/mLである）に、 SnCl_4 濃度が44質量%の塩酸水溶液を添加して各々の混合溶液を調製した。それらの混合溶液にpHが1.5になるまで濃塩酸を添加してそれぞれ酸性水溶液A、B、C及びDを調製した。

【0027】

【表1】

第 1 表

酸性水溶液	In (NO ₃) ₃ 含有溶液	SnCl ₄ 含有溶液
A	1224 g	24.9 g
B	1159 g	49.9 g
C	1275 g	5.0 g
D	1030 g	99.8 g

【0028】それぞれ第2表に示す種類の酸性水溶液を 10* せた。

反応槽に入れ、攪拌機で攪拌しながらホットスターラーで40℃に加熱した。液温が一定になったところで、pHが4になるまで10%アンモニア水溶液をローラーポンプを用いて1L/minの速度で添加した。アンモニア水溶液の添加により、インジウム塩及び錫塩を含有するそれぞれの酸性水溶液は白濁し、共沈水酸化物を含有するスラリーが生成した。

【0029】得られた各々のスラリーに対して50℃の温水によるデカンテーションを4回繰り返して洗浄し、上澄み液の導電率が100μS/sec以下になったことを確認して洗浄を終了した。洗浄の終了した各々の共沈生成物に純水を加えて100g/Lの濃度のスラリーを調製し、それらのスラリーを、入口温度140℃、出口温度75℃に設定したスプレードライヤーで噴霧乾燥さ*

【0030】次に、得られた各々の乾燥粉末25gを回転環状雰囲気炉内に保持し、第2表の一段目のガス雰囲気欄に示す組成のガスを150mL/minの速度で炉内に供給し、そのガス雰囲気中で、第2表の一段目の温度の欄に示す温度に2時間保持することにより焼成処理を行った。続いて雰囲気炉内の温度を800℃に上昇させ、第2表の二段目のガス雰囲気欄に示す組成のガス雰囲気中でさらに1時間焼成を続け、その後ガス雰囲気を窒素雰囲気に切り替えて常温まで冷却してITO粉末を得た。なお、比較例4の場合には、一段目の焼成のみを実施し、大気雰囲気中で常温まで冷却した。

【0031】

【表2】

第 2 表

	使用酸性水溶液	一 段 目		二 段 目	
		ガス雰囲気	温度	ガス雰囲気	温度
実施例1	A	1%水素/99%窒素	350℃	1%水素/99%窒素	800℃
実施例2	A	1%水素/99%窒素	350℃	窒 素	800℃
実施例3	B	1%水素/99%窒素	350℃	1%水素/99%窒素	800℃
実施例4	B	1%水素/99%窒素	350℃	窒 素	800℃
比較例1	C	1%水素/99%窒素	350℃	1%水素/99%窒素	800℃
比較例2	D	1%水素/99%窒素	350℃	1%水素/99%窒素	800℃
比較例3	B	大 気	350℃	1%水素/99%窒素	800℃
比較例4	B	大 気	800℃	---	--
比較例5	B	窒 素	350℃	窒 素	800℃
比較例6	B	窒 素	350℃	1%水素/99%窒素	800℃

【0032】上記のようにして得られた各々のITO粉末について、下記の諸特性を下記の方法で測定した。それらの結果は第3表に示す通りであった。

1) 酸化錫及び酸化インジウム含有率

試料を酸に溶解させ、ICP法により含有率を測定した。

【0033】2) 粉末の体積固有抵抗率

直径45mm、深さ10mmのアルミニウム製カップに各々の試料を充填し、このカップをプレス成形機にて19.6MPaの圧力で加圧成形し、各々の試料ペレットを作製した。この作製した試料ペレットについて三菱化学社製抵抗率測定器ロレスタAP及び四短針プローブを

用いて測定し、粉末の体積固有抵抗率を測定した。

【0034】3) 粉末の体積固有抵抗率についての経時安定性

促進試験として、試料をステンレス製バットに入れ、箱型温風循環式乾燥機中に70℃で240時間保管し、その後、上記2)の粉末の体積固有抵抗率の測定法を実施して促進試験後の粉末の体積固有抵抗率を測定した。上記2)で得られた粉末の体積固有抵抗率を初期値Aとし、促進試験後の粉末の体積固有抵抗率をBとし、促進試験後の粉末の体積固有抵抗率の増加倍率 B/A を算出した。この増加倍率が小さい方が粉末の体積固有抵抗率についての経時安定性に優れていることになる。

【0035】4) 結晶粒子径

理学電機社製の自動X線回折装置RINT-2000を使用し、 $2\theta = 20^\circ \sim 40^\circ$ の範囲で測定して結晶歪み及び結晶子径計測プログラムにより結晶粒子径を算出した。なお、計測プログラムに使用するピークは $2\theta = 21.5^\circ$ 、 30.5° 、 35.5° 及び 37.7° の4本を選択した。

【0036】5) レーザードップラー法による粒度分布 20
測定の D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} 値

容積100mLのガラス製ビーカーに試料1g及び純水*

第3表

	In ₂ O ₃ 換 算含有量 %	SnO ₂ 換 算含有 量、%	粉末の体積固有抵抗率、 $\Omega \cdot \text{cm}$		B/A	結晶粒 子径、 Å	粒度分布測定、 μm			全光線 透過率 %
			初期値A	促進試験後B			D_{10}	D_{50}	D_{90}	
実施例1	95.1	4.8	7.85×10^{-1}	1.40×10^1	1.78	275	0.0408	0.0706	0.1007	97.0
実施例2	94.9	5.1	9.74×10^{-2}	1.67×10^{-1}	1.71	277	0.0382	0.0702	0.1012	97.3
実施例3	89.9	10.1	2.37×10^{-1}	3.49×10^{-1}	1.47	289	0.0304	0.0622	0.0983	98.8
実施例4	90.1	9.8	3.45×10^{-1}	6.40×10^{-1}	1.86	296	0.0354	0.0667	0.1003	98.6
比較例1	98.7	1.2	2.23×10^2	4.95×10^2	2.22	302	0.0332	0.0639	0.0938	97.9
比較例2	79.2	20.7	6.76×10^1	1.12×10^2	1.66	244	0.0644	0.0983	0.1454	89.2
比較例3	89.3	10.2	1.65×10^{-1}	9.32×10^{-1}	5.65	170	0.0385	0.0568	0.0908	98.8
比較例4	89.0	10.3	3.82×10^2	7.18×10^2	1.88	144	0.0988	0.1755	0.8860	87.3
比較例5	89.4	10.2	6.29×10^1	2.19×10^2	3.48	138	0.0426	0.0726	0.1210	96.8
比較例6	89.5	10.1	4.86×10^1	8.51×10^1	1.75	265	0.0907	0.1568	0.6793	86.6

【0039】第3表のデータからも明らかなように実施例1～4の本発明のITO粉末は、粉末の体積固有抵抗率が小さいことは勿論のこと、結晶粒子径が大きいことに起因して促進試験後の粉末の体積固有抵抗率の増加倍率が小さく、粉末の体積固有抵抗率についての経時安定性に優れている。また、レーザードップラー法による粒度分布測定 D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} 値から見ても、凝集が少なく、分散性に優れており、また、それらのITO粉

*100mLを入れ、日本製機製作所社製の超音波分散機US-200を用いて10分間分散させた。調製したスラリーを日機装社から入手できるレーザードップラー法による粒度分布測定装置マイクロトラックUPAを用いて D_{10} 、 D_{50} 及び D_{90} 値を測定した。

【0037】6) 全光線透過率

容積50mLのポリエチレン製ボトルに6.48gの試料及び6.04gの三菱レーヨン社製アクリル樹脂ダイナールLR-167(樹脂固形分が46質量%のもの)を入れ、更に溶剤としてトルエンとブタノールとを7:3の質量比で混合した溶液12.48gを添加し、更に分散メディアとして直径1mmのガラスビーズ25gを入れて蓋をした。これをレッドデビル社製の分散機を用いて3時間攪拌混合を行って導電性塗料を調製した。この塗料を用いてポリエステルベースフィルム上にワイヤーバーにより湿厚み8 μm の均一な塗膜を形成した。これを70℃の乾燥機中で10分間乾燥させて導電性塗膜を得た。室温まで冷却した後に塗膜を5cm角に裁断し、日本電色工業社の光線透過率測定装置NDH-1001DPによって全光線透過率を測定した。

【0038】

【表3】

末を用いて形成された導電性塗膜の全光線透過率は高く、透明性の点でも優れている。

【0040】これに対して、比較例1～6のITO粉末は、粉末の体積固有抵抗率が大きいのか、或いは結晶粒子径が小さいことに起因して促進試験後の粉末の体積固有抵抗率の増加倍率が大きく、粉末の体積固有抵抗率についての経時安定性に劣っているか、又は分散性や透明性の点で劣っているか、それらの2種以上の特性で劣って

いる。

【0041】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のITO粉末は、高導電性であり、経時変化による導電性の劣化が少なく且つ光線に対する高い透過性を有する薄膜を形成するのに用いることができ、さらには粉末を構成する粒子の凝集が小さいことに起因して分散性に優*

*れており、高い透明性及び電磁波に対する高い遮蔽性を有する電磁波シールドを形成することができる透明塗料用途に好適である。また、本発明の製造方法は、上記のITO粉末を製造し得ると共に、強い還元性雰囲気における焼成処理を必要とすることなく、従って高価な設備やその設備による高いランニングコストを必要とせず、経済的で且つ安全性の高い製造方法である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

// H 0 5 K 9/00

H 0 5 K 9/00

V

(72)発明者 林 尚男

山口県下関市彦島西山町1-1-1 三井
金属鉱業株式会社内

Fターム(参考) 4J038 CG001 HA216 HA486 KA12

KA14 KA20 MA07 NA17 NA20

PB08 PB09 PC08

5E321 AA04 BB32 BB60 CC30 GG05

GH01

5G301 CA02 CA15 CA23 CD03 CE02

CE10